# Verfahren zur Entfernung von Schwefelwasserstoff und weiteren Sauergaskomponenten aus unter Druck befindlichen, technischen Gasen

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Schwefelwasserstoff und weiteren Sauergaskomponenten aus unter Druck befindlichen, technischen Gasen mittels eines physikalischen Waschmittels sowie die Gewinnung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff unter Einsatz einer Claus-Anlage sowie die Reduzierung von CO-Emissionen.

5

10

15

20

25

30

35

[0002] Schwefelkomponenten werden aus technischen Gasen bei erhöhtem Druck (20 – 60 bar) mittels physikalisch wirkender Absorptionsmittel, z.B. Pectisol, Selexol, Genosorb, Morphysorb, in Bezug auf auch vorhandenes CO<sub>2</sub> selektiv entfernt. Bei der Regeneration entstehen neben dem gereinigten Gasstrom mindestens zwei Regenerationsgasströme bei niedrigem Druck (1 - 3 bar), die die entfernten Sauergaskomponenten enthalten: einer angereichert mit Schwefelwasserstoff und entstammend einer thermischen Regenerationskolonne, ein weiterer (oder mehrere weitere) angereichert mit Kohlendioxid und bis auf Spuren frei von Schwefelwasserstoff und entstammend einer nicht-thermischen Regenerationskolonne, wobei die Trägergasregeneration z.B. mittels Stickstoff bewirkt werden kann, und gegebenenfalls noch ein weiterer Strom angereichert mit Kohlendioxid, entstammend einer Flashkolonne ohne zusätzlichen Eintrag von Regenerationsenergie oder Regenerationsträgergas.

[0003] Der mit Schwefelwasserstoff angereicherte Strom wird einer Anlage zur Erzeugung von Elementarschwefel mittels katalytischer Reaktion nach dem Clausprozess zugeführt. Neben dem elementaren Schwefel entsteht in diesem Prozess ein Restgas bei nahezu atmosphärischem Druck (0,9 – 1,5 bar), das nicht umgesetzte Schwefelkomponenten, wie Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid, sowie Wasserstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Stickstoff enthält. Um höhere geforderte Schwefelumsetzungsgrade (> ca. 95%) zu erreichen, wird das Restgas des Clausprozesses mittels verschiedenartiger Prozesse in nachgeschalteten Anlagen bis zum Erreichen des erforderlichen Umsatzgrades entschwefelt, gegebenenfalls nachverbrannt und dann in die Atmosphäre emittiert.

[0004] Alternativ kann nach dem Stand der Technik das Restgas aus der Clausanlage zunächst einer katalytischen Hydrierung zugeführt werden, bei der primär Schwefeldioxid sowie weitere nicht reduzierte Schwefelkomponenten zu Schwefelwasserstoff umgesetzt werden, wobei diese anschließend mittels Kompression in den zu

5

10

30

entschwefelnden Hauptgasstrom in die Absorptionskolonne bei erhöhtem Druck (s.o. 20-60 bar) oder in den Regenerationsteil bei leicht erhöhtem Druck (s.o. 1-3 bar) zurückgeführt werden. Diese Rückführung der in dem Clausprozess nicht umgesetzten Schwefelkomponenten ermöglicht einen nahezu 100%igen Schwefelumsatz der aus dem Hauptgasstrom entfernten Schwefelkomponenten.

[0005] Als nachteilig erweist sich im ersten Fall die für die Kompression des Restgases aufzuwendende Kompressionsenergie, verbunden mit hohen Investitionskosten für Kompressoren mit einer Druckerhöhung von nähezu atmosphärischem Druck auf den Druck des Hauptgasstromes (s.o. 20 – 60 bar) sowie - insbesondere bei kleinem Restgasvolumenstrom und großer Druckerhöhung – die Auswahl eines Kompressortyps, der den betrieblichen Anforderungen gerecht wird, etwa dem Umstand, dass sich in Spuren vorhandener Elementarschwefel ablagern kann.

- 15 [0006] Im zweiten Fall erweist es sich als nachteilig, dass das aus der nicht-thermischen Regenerationskolonne entstammende Regenerationsgas eine CO-Konzentration aufweist, die es oft nicht erlaubt, diesen Strom in unschädlicher und legitimer Weise in die Atmosphäre abzuleiten.
- 20 [0007] Die Aufgabe der Erfindung ist daher, das Verfahren dahingehend zu verbessern, dass einerseits eine Abgabe schädlichen Abgases an die Atmosphäre vermieden wird und andererseits eine Verdichtung des Restgases auf den Druck des Hauptgasstroms nicht mehr erforderlich ist.
- 25 [0008] Die Erfindung löst die Aufgabe dadurch, dass zur Entfernung von Schwefelwasserstoff und weiteren Sauergaskomponenten aus unter Druck befindlichen, technischen Gasen mittels eines physikalischen Waschmittels sowie Gewinnung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff unter Einsatz einer Claus-Anlage
  - der Schwefelwasserstoff und die weiteren Sauergaskomponenten in dem physikalischen Waschmittel absorptiv gelöst werden,
  - das physikalische Waschmittel einer mehrstufigen Regeneration unterzogen wird,
  - die mehrstufige Regeneration jeweils mindestens eine Einrichtung zur CO-Anreicherung, eine Einrichtung zur H<sub>2</sub>S-Anreicherung, eine Einrichtung zur CO<sub>2</sub>-Strippung und eine Einrichtung zur thermischen Regeneration aufweist,
- wobei die verschiedenen Regenerationsstufen sowohl untereinander verschiedene Druckstufen als auch gegenüber der Absorption einen geringeren Druck aufweisen,

 ein schwefelwasserstoffreiches Clausgas aus einer der Regenerationsstufen abgezogen und in eine Clausanlage geleitet wird, wo Schwefel erzeugt wird,

- das die Clausanlage verlassende Restgas hydriert wird und auf einen Druck verdichtet wird, der einer der Regenerationsstufen entspricht, und
- das verdichtete Restgas in diejenige Einrichtung geleitet wird, die der CO-Anreicherung dient.

[0009] In weiteren Ausgestaltungen des Verfahrens kann die Einrichtung zur CO-Anreicherung als Flash-Kolonne ausgeführt und als physikalisches Absorptionsverfahren kann ein Verfahren nach dem Rectisol-, Selexol- oder Morphysorb-Verfahren genutzt werden.

10

15

20

25

30

35

[0010] Erfindungsgemäß wird das Restgas des Clausprozesses nach bereits oben beschriebener Hydrierung nicht - wie ebenso oben beschrieben - in den zu entschwefelnden Hauptgasstrom mit dem erhöhten Druck von 20 – 60 bar (s.o.) geführt, sondern ausschließlich in den Regenerationsteil der selektiv ausgelegten, physikalisch wirkenden Sauergasentfernung (Rectisol, Selexol, Genosorb, Morphysorb), und zwar mittels Kompression auf einen Druck nur zwischen 2 und 10 bar, vorzugsweise zwischen 2 und 5 bar. Die jeweilige Druckhöhe und der genaue Einbindungspunkt in die CO-Anreicherung des Regenerationsteils sind abhängig von den erforderlichen bzw. gewünschten Konzentrationen der Gaskomponenten in den Regenerationsgasen.

[0011] Hierbei wird durch Druckabsenkung und damit verbundener Flashgaserzeugung vorrangig noch im Lösungsmittel befindliches CO aus dem Lösungsmittel entfernt. Die Druckhöhe in dem Regenerationsteil, also der Absolut-Druck der Flash-Kolonne, sofern eine solche verwendet wird, ist abhängig von der erforderlichen CO-Entfernung aus dem Lösungsmittel. In vorteilhafter Weise wird dabei das im Claus-Restgas vorhandene CO zusammen mit dem noch in der Lösung befindlichen CO sowie zusammen mit einem Teil des ausgeflashten CO<sub>2</sub> über Kopf dieser Kolonne ausgetragen, wobei das auch in dem Claus-Restgas vorhandenen H<sub>2</sub>S mittels CO<sub>2</sub> angereicherter Lösung in dieser Stufe reabsorbiert wird, so dass die CO<sub>2</sub>/CO-Fraktion nahezu schwefelfrei diese Stufe verläßt.

[0012] Wesentlich ist, dass der oben beschriebene nahezu 100%ige Schwefelumsatz der aus dem Hauptgasstrom entfernten Schwefelkomponenten beibehalten wird und dass das die mit Kohlendioxid angereicherten Regenerationsgase bis auf Spuren frei von Schwefelwasserstoff sind.

[0013] Der erfindungsgemäße Vorteil besteht darin, dass das Restgas des Clausprozesses nicht auf hohen Druck komprimiert werden muss, da innerhalb einer bezüglich Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid selektiv arbeitenden Gaswäsche Anreicherungskolonnen für die einzelnen Gaskomponenten auf niedrigerem Druckniveau gegenüber dem Druck des Hauptgasstromes bereits vorhanden sind und somit das Restgas an entsprechend geeigneter Stelle eingebunden werden kann, ohne dass die
Randbedingungen der Regeneration sowie Absorption verändert werden.

5

25

30

10 [0014] Vorteilhaft ist weiterhin, dass bei Einbindung des Restgases in die Flash-Kolonne aus der nachgeschalteten, mit Regenerationsträgergas arbeiten ein mit CO<sub>2</sub> angereichertes Regenerationsgas mit sehr niedriger CO-Konzentration entsteht.

15 [0015] Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines vereinfachten Verfahrensschemas in Fig. 1 n\u00e4her erl\u00e4utert: Fig. 1 zeigt das erfindungsgem\u00e4\u00dfe Verfahren, angewendet auf einen Rectisol-Prozess, bestehend aus einer Absorption 2, einer mehrstufigen Regeneration 6, einer Clausanlage 14 mit anschlie\u00dfender Hydrierung 17 und einem Kompressor 19, wobei das erfindungsgem\u00e4\u00dfe Verfahren aber nicht auf diese beispielhafte Ausf\u00fchrungsform beschr\u00e4nkt ist.

[0016] Das unter einem Druck von 32,8 bar stehende Einsatzgas 1 wird in die Absorption 2 geleitet, wo Schwefelwasserstoff und weitere Sauergaskomponenten wie CO<sub>2</sub> entfernt werden. Das gereinigte Produktgas 3 verlässt die Absorption 2. Das beladene Absorbens 4 wird in die mehrstufige Regeneration 6, bestehend aus der Flash-Kolonne 7, der H<sub>2</sub>S-Anreicherung 8 sowie aus der CO<sub>2</sub>-Strippung 9 und der thermischen Regeneration 10, geführt, dort regeneriert und als regeneriertes Absorbens 5 in die Absorption 2 recycliert. Der H<sub>2</sub>S-Anreicherung 8 und der CO<sub>2</sub>-Strippung 9 wird Stickstoff 24 zugeführt. Die Sauergase 11 und 12 enthalten Sauergaskomponenten, vor allem CO und CO<sub>2</sub>, und Inertgas in verschiedener Zusammensetzung, sind frei von oder arm an Schwefelkomponenten, und eignen sich für die Verwendung in anderen Anlagenteilen. Das Sauergas 12 ist dabei besonders arm an CO und kann wahlweise auch ganz oder teilweise in die Atmosphäre abgeleitet werden.

Das in der thermischen Regeneration 10 abgeschiedene, mit Schwefelwasserstoff angereicherte Clausgas 13 wird ebenso wie Luft 25 in die Claus-Anlage 14 geführt, wo Schwefel 15 gewonnen wird. Das erhaltene Restgas 16 wird in der Hydrie-

rung 17 hydriert, und das hydrierte Restgas 18 mittels des Kompressors 19 auf einen Druck von 2 – 5 bar verdichtet.

[0018] Das verdichtete Restgas 20 wird in die Flash-Kolonne 7 der Regeneration 6 des Rectisolprozesses geführt. Eine Zuführung nach dem herkömmlichen Stand der Technik (in Fig. 1 als gestrichelte Linien dargestellt) in das Einsatzgas 1 als Strom 21 oder in die H<sub>2</sub>S-Anreicherung 8 als Strom 22 oder die CO<sub>2</sub>-Strippung 9 als Strom 23 ist nicht mehr erforderlich.

10 [0019] Anhand von 2 Rechenbeispielen, bei dem ein typisches Einsatzgas angenommen wurde, werden die Vorteile der Erfindung deutlich, wobei die Ziffern denen in Fig. 1 und der Beschreibung entsprechen. Tabelle 1 zeigt hierbei die erfindungsgemäße Betriebsweise wie oben beschrieben. In Tabelle 2 wird dem ein Rechenbeispiel gegenübergestellt, bei dem kein Strom 20 in die Flash-Kolonne 7 geführt wird, und statt dessen ein Strom 22 in die H<sub>2</sub>S-Anreicherung 8 und ein Strom 23 in die CO<sub>2</sub>-Strippung 9 gegeben wird. Man erkennt, dass der Sauergasstrom 12 in diesem Fall eine mehr als 2,5 fache CO-Fracht trägt.

[0020] Tabelle 1

| Strom            |           | 1       | 3       | 11      | 12      | 13     |
|------------------|-----------|---------|---------|---------|---------|--------|
| Gesamtdurchsatz  | kmol/h    | 14978   | 9617    | 1156    | 4935    | . 96,2 |
|                  | kg/h      | 357593  | 123959  | 49593   | 203983  | 3890   |
| СО               | moi-%     | 25,3    | 39      | 3,6000  | 0,0360  | 0.     |
| CO <sub>2</sub>  | mol-%     | 35      | 0,1     | 94,7500 | 83,9700 | 63,2   |
| H <sub>2</sub>   | mol-%     | 37,5    | 58,3    | 1       | 0       | 0      |
| N <sub>2</sub>   | mol-%     | 1,6     | 2,4     | 0,65    | 14,894  | 2,4    |
| Ar               | mol-%     | 0,1     | 0,2     | 0       | 0       | 0      |
| H₂S              | mol-%     | 0,2     | 0       | 0       | 0       | 31,5   |
| cos              | mol-%     | đ.      | 0       | 0       | 0       | 1,4    |
| HCN              | mol-%     |         |         | 0       | 0       | 1,5    |
| S                | mol-%     | 0       | 0       | 0       | 0       | 0      |
| O <sub>2</sub>   | mol-%     | 0       | 0       | 0       | 0       | 0      |
| H <sub>2</sub> 0 | mol-%     | 0,3     | 0       | 0       | 1,1     | 0      |
| СО               | kmol/h    | 3789,43 | 3750,63 | 41,62   | 1,78    | 0      |
| H <sub>2</sub> S | kmol/h    | 29,96   | 0       | 0       | 0       | 30,3   |
| Temperatur       | °C        | 40      | 40      | 2,6     | 1,2     | 1,5    |
| Druck            | bar (abs) | 32,8    | 30,8    | 38      | 38      | 50     |

| Strom            |           | 15  | 20   | 24    | 25   |
|------------------|-----------|-----|------|-------|------|
| Gesamtdurchsatz  | kmol/h    | 4   | 157  | 669   | 85,2 |
| ,                | kg/h      | 965 | 5084 | 18748 | 2455 |
| СО               | mol-%     | 0   | 1,8  | 0     | 0    |
| CO <sub>2</sub>  | mol-%     | 0   | 38,6 | 0     | 0    |
| H <sub>2</sub>   | mol-%     | 0   | 4    | 0     | 0    |
| N <sub>2</sub>   | moi-%     | 0   | 45,8 | 100   | 79,6 |
| Ar               | mol-%     | 0   |      | 0     | 0    |
| H₂S              | mol-%     | 0   | 1,3  | 0     | 0    |
| cos              | mol-%     | 0   |      | 0     | 0    |
| HCN              | mol-%     | 0   |      | 0     | 0    |
| S                | mol-%     | 100 | 0    | 0     | 0    |
| O <sub>2</sub>   | mol-%     | 0   | 0    |       | 20,4 |
| H <sub>2</sub> 0 | mol-%     | . 0 | 8,5  | 0     | 0    |
| СО               | kmol/h    | 0   | 2,83 | 0     | 0    |
| H₂S              | kmol/h    | 0   | 2,04 | 0     | 0    |
| Temperatur       | °C        | 125 | 40   | 30    | 25   |
| Druck            | bar (abs) | 1   | 3    | 3     | 1    |

[0021] Tabelle 2

| Strom            |           | 1       | 3       | 11     | 12      | 13               |
|------------------|-----------|---------|---------|--------|---------|------------------|
| Gesamtdurchsatz  | kmol/h    | 14978   | 9617    | 1156   | 4935    | 96,2             |
|                  | kg/h      | 357593  | 123959  | 49593  | 203983  | 3890             |
| CO               | mol-%     | 25,3    | 39      | 3,356  | 0,0934  | 0                |
| CO₂              | mol-%     | 35      | 0,1     | 94,994 | 83,9126 | 63,2             |
| H <sub>2</sub>   | mol-%     | 37,5    | 58,3    | 1      | 0       | 0                |
| $N_2$            | mol-%     | 1,6     | 2,4     | 0,65   | 14,894  | 2,4              |
| Ar               | mol-%     | 0,1     | 0,2     | 0      | 0       | 0                |
| H₂S              | mol-%     | 0,2     | 0       | 0      | 0       | 31,5             |
| COS              | mơt-%     |         | 0       | 0      | 0       | <sup>®</sup> 1,4 |
| HCN              | mol-%     |         |         | 0      | 0       | 1,5              |
| S                | mol-%     | 0       | 0       | 0      | 0       | 0                |
| O <sub>2</sub>   | mol-%     | 0       | 0       | 0      | 0       | 0                |
| H <sub>2</sub> O | mol-%     | 0,3     | 0       | 0      | 1,1     | 0                |
| СО               | kmol/h    | 3789,43 | 3750,63 | 38,8   | 4,61    | 0                |
| H₂S              | kmol/h    | 29,96   | 0       | 0      | 0       | 30,3             |
| Temperatur       | °C        | 40      | 40      | 2,6    | 1,2     | 1,5              |
| Druck            | bar (abs) | 32,8    | 30,8    | 38     | 38      | 50               |

| Strom            |           | 15  | 20   | 24    | 25   |
|------------------|-----------|-----|------|-------|------|
| Gesamtdurchsatz  | kmol/h    | 4   | 157  | 669   | 85,2 |
|                  | kg/h      | 965 | 5084 | 18748 | 2455 |
| CO               | mol-%     | 0   | 1,8  | 0     | 0    |
| CO <sub>2</sub>  | mol-%     | 0   | 38,6 | 0     | 0    |
| H <sub>2</sub>   | mol-%     | 0   | 4    | 0     | 0    |
| N <sub>2</sub>   | mol-%     | 0   | 45,8 | 100   | 79,6 |
| Ar               | mol-%     | 0   |      | 0     | 0    |
| H₂S              | mol-%     | 0   | 1,3  | 0     | 0    |
| cos              | mol-%     | 0   |      | 0     | 0    |
| HCN              | mol-%     | 0   |      | 0     | 0    |
| S                | mol-%     | 100 | 0    | 0     | . 0  |
| O <sub>2</sub>   | mol-%     | 0   | 0    |       | 20,4 |
| H <sub>2</sub> 0 | mol-%     | 0   | 8,5  | 0     | 0    |
| CO               | kmol/h    | 0   | 2,83 | 0     | 0    |
| H₂S              | kmol/h    | 0   | 2,04 | 0     | 0    |
| Temperatur       | °C        | 125 | 40   | 30    | 25   |
| Druck            | bar (abs) | 1   | 3    | 3     | 1    |

## [0022] Bezugszeichenliste

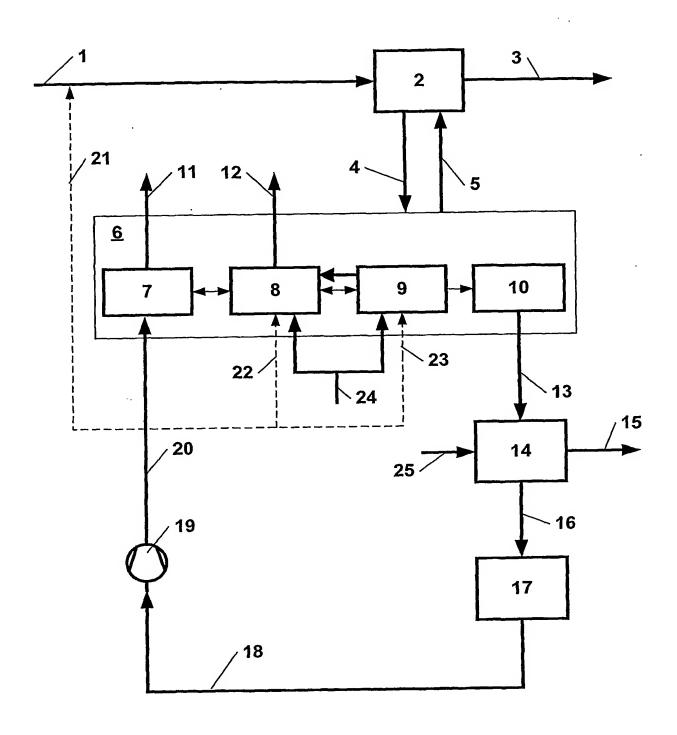
- 1 Einsatzgas
- 2 Absorption
- 3 gereinigtes Produktgas
- 4 beladenes Absorbens
- 5 regeneriertes Absorbens
- 6 Regeneration
- 7 Flash-Kolonne
- 8 H<sub>2</sub>S-Anreicherung
- 9 €O₂-Strippung
- 10 thermische Regeneration
- 11 Sauergas
- 12 CO-armes Sauergas
- 13 Clausgas
- 14 Claus-Anlage
- 15 Schwefel
- 16 Restgas
- 17 Hydrierung
- 18 hydriertes Restgas
- 19 Kompressor
- 20 verdichtetes Restgas
- 21 Zuführung nach dem Stand der Technik
- 22 Zuführung nach dem Stand der Technik
- 23 Zuführung nach dem Stand der Technik
- 24 Stickstoff
- 25 Luft

#### Patentansprüche

 Verfahren zur Entfernung von Schwefelwasserstoff und weiteren Sauergaskomponenten aus unter Druck befindlichen, technischen Gasen mittels eines physikalischen Waschmittels sowie Gewinnung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff unter Einsatz einer Claus-Anlage, dadurch gekennzeichnet, dass

- der Schwefelwasserstoff und die weiteren Sauergaskomponenten in dem physikalischen Waschmittel absorptiv gelöst werden,
- das physikalische Waschmittel einer mehrstufigen Regeneration (6) unterzogen wird,
- die mehrstufige Regeneration jeweils mindestens eine Einrichtung zur CO-Anreicherung (7), eine Einrichtung zur H<sub>2</sub>S-Anreicherung (8), eine Einrichtung zur CO<sub>2</sub>-Strippung (9) und eine Einrichtung zur thermischen Regeneration (10) aufweist,
- wobei die verschiedenen Regenerationsstufen sowohl untereinander verschiedene Druckstufen als auch gegenüber der Absorption einen geringeren Druck aufweisen,
- ein schwefelwasserstoffreiches Clausgas aus einer der Regenerationsstufen abgezogen und in eine Clausanlage (14) geleitet wird, wo Schwefel (15) erzeugt wird,
- das die Clausanlage verlassende Restgas hydriert wird und auf einen Druck verdichtet wird, der einer der Regenerationsstufen entspricht, und
- das verdichtete Restgas in diejenige Einrichtung geleitet wird, die der CO-Anreicherung (7) dient.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Einrichtung zur CO-Anreicherung (7) als Flash-Kolonne ausgeführt wird.
- 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als physikalisches Absorptionsverfahren ein Verfahren nach dem Rectisol-, Selexol- oder Morphysorb-Verfahren genutzt wird.

Fig. 1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PC1/EP2004/007654

| A. CLASSIF<br>IPC 7  | FICATION OF SUBJECT MATTER<br>B01D53/14 B01D53/52 C01B17/0  | 04  |   |
|----------------------|---|---|---|
| According to         | International Patent Classification (IPC) or to both national classific   | ation and IPC   |   |
| B. FIELDS            | SEARCHED  |   |   |
| Minimum doc<br>IPC 7 | cumentation searched (classification system followed by classificati<br>BO1D C01B   | on symbols)   |   |
|                      | ion searched other than minimum documentation to the extent that s  |   |   |
| Electronic da        | ata base consulted during the international search (name of data ba   | se and, where practical, search terms used)   | •                                       |
| EPO-Int              | ternal, WPI Data, PAJ   |   |   |
| C. DOCUME            | ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  |   |   |
| Category *           | Citation of document, with indication, where appropriate, of the re   | levant passages   | Relevant to claim No.                   |
| х                    | EP 0 455 285 A (METALLGESELLSCHA<br>6 November 1991 (1991-11-06)<br>figures 1,4   | FT AG)  | 1-3                                     |
| X                    | US 4 425 317 A (ZELLER RAINER E<br>10 January 1984 (1984-01-10)<br>column 2, line 64 - column 4, li<br>figure 3                                 | V'  | 1–3                                     |
| X                    | EP 0 520 316 A (LINDE AG) 30 December 1992 (1992-12-30) column 6, line 11 - line 20; fig  | ures 1,2  | 1–3                                     |
| X                    | DE 23 29 608 A (METALLGESELLSCHA<br>9 January 1975 (1975-01-09)<br>page 4, paragraph 3; claim 1   | FT AG)  | 1-3                                     |
|                      |   |   |   |
| Furt                 | ther documents are listed in the continuation of box C.   | Patent family members are listed  | in annex.                               |
| ° Special ca         | ategories of cited documents:   | "T" later document published after the inte   | emational filing date                   |
| consid               | ent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance  | or priority date and not in conflict with<br>clied to understand the principle or th<br>invention | the application but                     |
| filing of            | document but published on or after the international date   | "X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or canno                     | claimed invention<br>t be considered to |
| "L" docum            | ent which may throw doubts on priority claim(s) or<br>n is cited to establish the publication date of another                                   | involve an inventive step when the do   | ocument is taken alone                  |
| citatio              | on or other special reason (as specified)   | "Y" document of particular relevance; the cannot be considered to involve an in                   | ventive step when the                   |
| other                | nent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means  | document is combined with one or m<br>ments, such combination being obvio<br>in the art.          | ous to a person skilled                 |
| "P" docum<br>tater t | nent published prior to the international filling date but than the priority date claimed   | *& document member of the same patent   | family                                  |
| Date of the          | actual completion of the international search   | Date of mailing of the international sea  | arch report                             |
| 3                    | 30 September 2004   | 11/10/2004  |   |
| Name and             | mailing address of the ISA  | Authorized officer  |   |
|                      | European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2<br>NL – 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31–70) 340–3016 | de Biasio, A  |   |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Intentional Application No PCT/EP2004/007654

| Patent document cited in search report | Publication<br>date |    | Patent family member(s) | Publication date |
|--|---------------------|----|-------------------------|------------------|
| EP 0455285 A                           | 06-11-1991          | DE | 4014018 A1              | 07-11-1991       |
|  |                     | ΑT | 96339 T                 | 15-11-1993       |
|  |                     | AU | 634881 B2               | 04-03-1993       |
|  |                     | AU | 7617991 A               | 07-11-1991       |
|  |                     | BR | 9101744 A               | 10-12-1991       |
|  |                     | CA | 2041157 A1              | 02-11-1991       |
|  |                     | CN | 1056064 A ,B            | 13-11-1991       |
|  |                     | CS | 9101241 A2              | 12-11-1991       |
|  |                     | DE | 59100520 D1             | 02-12-1993       |
|  |                     | DK | 455285 T3               | 22-11-1993       |
|  |                     | EP | 0455285 A1              | 06-11-1991       |
|  |                     | ES | 2046004 T3              | 16-01-1994       |
|  |                     | JP | 5084422 A               | 06-04-1993       |
|  |                     | PL | 290092 A1               | 09-03-1992       |
|  |                     | SK | 279282 B6               | 09-09-1998       |
|  |                     | ZA | 9103277 A               | 26-02-1992       |
| US 4425317 A                           | 10-01-1984          | DE | 3047830 A1              | 15-07-1982       |
|  |                     | AU | 545822 B2               | 01-08-1985       |
|  |                     | AU | 7862681 A               | 24-06-1982       |
| •                                      |                     | BR | 8107801 A               | 08-09-1982       |
|  |                     | CA | 1176823 A1              | 30-10-1984       |
|  |                     | DE | 3164346 D1              | 26-07-1984       |
|  |                     | EP | 0054772 A1              | 30-06-1982       |
|  |                     | IN | 155573 A1               | 16-02-1985       |
|  |                     | JP | 1638588 C               | 31-01-1992       |
|  |                     | JP | 3000327 B               | 07-01-1991       |
|  |                     | JP | 57123806 A              | 02-08-1982       |
|  |                     | PL | 234276 A1               | 05-07-1982       |
|  |                     | ZA | 8108730 A               | 24-11-1982       |
| EP 0520316 A                           | 30-12-1992          | DE | 4121436 A1              | 07-01-1993       |
|  |                     | DE | 59207879 D1             | 27-02-1997       |
|  |                     | EP | 0520316 A1              | 30-12-1992       |
|  |                     | JP | 5184862 A               | 27-07-1993<br>   |
| DE 2329608 A                           | 09-01-1975          | DE | 2329608 A1              | 09-01-1975       |

|  |   |  |  | .,   |
|--|---|--|--|--|
| A. KLASSIF<br>IPK 7  | TZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES<br>B01D53/14 B01D53/52 C01B17/0   | 4  |  |  |
| Nach der Inte  | ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klass  | sifikation und der IPK   |  |  |
| B. RECHER  | CHIERTE GEBIETE   |  |  |  |
|  | ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol<br>B01D C01B  | e)   |  |  |
| Recherchlert   | te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sow  | welt diese unter die rec   | cherchierten Geblete   | fallen   |
| Während de   | r Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na  | ame der Datenbank un   | nd evtl. verwendete S  | Suchbegriffe)  |
| EPO-Int  | ternal, WPI Data, PAJ   |  |  |  |
| C. ALS WE  | SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  |  |  |  |
| Kategorie*   | Bezelchnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe  | der in Betracht komm   | enden Teile  | Betr. Anspruch Nr.   |
| х  | EP 0 455 285 A (METALLGESELLSCHAF<br>6. November 1991 (1991-11-06)<br>Abbildungen 1,4   | T AG)  |  | 1-3  |
| х  | US 4 425 317 A (ZELLER RAINER ET 10. Januar 1984 (1984-01-10) Spalte 2, Zeile 64 - Spalte 4, Ze Abbildung 3   | •  | i<br>i   | 1-3  |
| х  | EP 0 520 316 A (LINDE AG) 30. Dezember 1992 (1992-12-30) Spalte 6, Zeile 11 - Zeile 20; Ab 1,2  | bildungen  |  | 1-3  |
| х  | DE 23 29 608 A (METALLGESELLSCHAF<br>9. Januar 1975 (1975-01-09)<br>Seite 4, Absatz 3; Anspruch 1   | T AG)  |  | 1-3  |
|  | ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu<br>ehmen  | X Siehe Anhang   | g Patentfamilie  |  |
| Besondere     A' Veröffe     aber n     E' älleres     Anmel     'L' Veröffe     schein     ander     soil oo     ausge     'O' Veröffe     eine B     'P' Veröffe     dem b | e Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : ntlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen idedatum veröffentlicht worden ist ntlichung, die geelgnet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- ten zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie führt) entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht mitlichung die vor dem internationalen Amendedeibum aber nach | oder dem Priorität Anmeldung zugrund Theorie angegebe "X" Veröffentlichung vo kann allein aufgru- erfinderischer Täti "Y" Veröffentlichung vo kann nicht als auf werden, wenn die Veröffentlichunge diese Verbindung "&" Veröffentlichung, d | isdatum veröffentlich<br>kollidiert, sondem nu<br>dellegenden Prinzips<br>en ist<br>on besonderer Bedel<br>ind dieser Veröffentlic<br>igkeit beruhend betre<br>on besonderer Bedel<br>erfinderischer Täligk<br>Veröffentlichung mit<br>n dieser Kategorle in<br>für einen Fachmann | utung; die beanspruchte Erfindung<br>weit beruhend betrachtet<br>einer oder mehreren anderen<br>Verbindung gebracht wird und<br>nahellegend ist<br>n Patentfamille ist |
|  | 0. September 2004   | 11/10/2  |  |  |
| Name und F   | Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2<br>NL – 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl,  | Bevollmächtigter I<br>de B1a   |  |  |

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/007654

| lm Re<br>ngeführ | echerchenbericht<br>tes Patentdokume | nt | Datum der<br>Veröffentlichung |        | Mitglied(er) der<br>Patentfamille | Datum der<br>Veröffentlichung |
|------------------|--------------------------------------|----|-------------------------------|--------|-----------------------------------|-------------------------------|
| FP               | 0455285                              | A  | 06-11-1991                    | DE     | 4014018 A1                        | 07-11-1991                    |
|                  | J.JOE 00                             | •• | 00 11 1991                    | AT     | 96339 T                           | 15-11-1993                    |
|                  |                                      |    |                               | AU     | 634881 B2                         | 04-03-1993                    |
|                  |                                      |    |                               | AU     | 7617991 A                         | 07-11-1991                    |
|                  |                                      |    |                               | BR     | 9101744 A                         | 10-12-1991                    |
|                  |                                      |    |                               | CA     | 2041157 A1                        | 02-11-1991                    |
|                  |                                      |    |                               | CN     | 1056064 A ,B                      | 13-11-1991                    |
|                  |                                      |    |                               | CS     | 9101241 A2                        | 12-11-1991                    |
|                  |                                      |    |                               | DE     | 59100520 D1                       | 02-12-1993                    |
|                  |                                      |    |                               | DK     | 455285 T3                         | 22-11-1993                    |
|                  |                                      |    |                               | EP     | 0455285 A1                        | 06-11-1991                    |
|                  |                                      |    |                               | ES     | 2046004 T3                        | 16-01-1994                    |
|                  |                                      |    |                               | JP     | 5084422 A                         | 06-04-1993                    |
|                  |                                      |    |                               | PL     | 290092 A1                         | 09-03-1992                    |
|                  |                                      |    |                               | SK     | 279282 B6                         | 09-09-1998                    |
|                  |                                      |    |                               | ZA     | 9103277 A                         | 26-02-1992                    |
| US               | 4425317                              | Α  | 10-01-1984                    | DE     | 3047830 A1                        | 15-07-1982                    |
|                  |                                      |    |                               | AU     | 545822 B2                         | 01-08-1985                    |
|                  |                                      |    |                               | AU     | 7862681 A                         | 24-06-1982                    |
|                  |                                      |    |                               | BR     | 8107801 A                         | 08-09-1982                    |
|                  |                                      |    |                               | CA     | 1176823 A1                        | 30-10-1984                    |
|                  |                                      |    |                               | DE     | 3164346 D1                        | 26-07-1984                    |
|                  |                                      |    |                               | EP     | 0054772 A1                        | 30-06-1982                    |
|                  |                                      |    |                               | IN     | 155573 A1                         | 16-02-1985                    |
|                  |                                      |    |                               | JP     | 1638588 C                         | 31-01-1992                    |
|                  |                                      |    |                               | JP     | 3000327 B                         | 07-01-1991                    |
|                  |                                      |    |                               | JP     | 57123806 A                        | 02-08-1982                    |
|                  |                                      |    |                               | PL     | 234276 A1                         | 05-07-1982                    |
|                  |                                      |    |                               | ZA<br> | 8108730 A                         | 24-11-1982                    |
| EP               | 0520316                              | Α  | 30-12-1992                    | DE     | 4121436 A1                        | 07-01-1993                    |
|                  |                                      |    |                               | DE     | 59207879 D1                       | 27-02-1997                    |
|                  |                                      |    |                               | EP     | 0520316 A1                        | 30-12-1992                    |
|                  |                                      |    |                               | JP     | 5184862 A                         | 27-07-1993                    |
| DF               | 2329608                              | Α  | 09-01-1975                    | DE     | 2329608 A1                        | 09-01-1975                    |